Über Verbindungen
der
niederen Molybdänoxyde und -sulfide
mit
Ammoniak und Cyankalium.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
am 20. Mai 1897 vorgelegt von
Karl von der Heide
aus München.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3
1897.

Meinen Eltern.

Es geziemt mir, an dieser Stelle meines Lehrers, Herrn Prof. Dr. G. Krüss zu gedenken, dessen leider früh erfolgter Tod meine Arbeit über Molybdänammoniakverbindungen abbrach. Herr Dr. K. A. Hofmann hat mich zu der nachfolgenden Untersuchung veranlasst und mich bei der Ausführung hilfreich unterstützt. Ich fühle mich verpflichtet, ihm, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. von Baeyer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das gütige Interesse, das sie meiner Arbeit entgegen brachten.

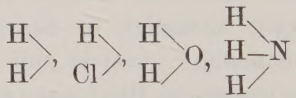
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0086

Als im Anfang dieses Jahrhunderts die Vorgänge bei der Elektrolyse anorganischer Verbindungen untersucht wurden, beobachtete man an zahlreichen Körpern einen Zerfall in zwei Teile, von denen der eine am positiven, der andere am negativen Pole der Zersetzungszelle auftrat. Man glaubte annehmen zu dürfen, dass bei diesen Prozessen beispielsweise ein Sauerstoffsalz in Metalloxyd und Säureanhydrid gespalten werde oder eine Base resp. eine Säure einerseits in Wasser, andererseits in Metalloxyd, bezüglich in Säureanhydrid. Da man also nach damaliger Ansicht mit Hilfe des galvanischen Stromes chemische Bindungen sprengen konnte, so lag es nahe, die Ursache der Atomverkettung chemischer Individuen in elektrischen Kräften zu suchen. Das gegenseitige Anziehungsvermögen der positiven und der negativen Elektrizität sollte auch die Vereinigung des positiven Kaliums mit dem negativen Chlor oder weiterhin des Kaliumoxydes mit dem Schwefeltrioxyd herbeiführen. So entstand die elektrochemische Theorie von Berzelius, die wegen der Zweiteilung der Verbindungen in einen positiven und einen negativen Bestandteil auch die dualistische heisst.

Diese Theorie war abgeleitet aus den Beobachtungen, die man an Salzen, Säuren und Basen gemacht hatte. Die Untersuchung der Kohlenstoffverbindungen lehrte aber bald die Unhaltbarkeit der dualistischen Auffassung kennen. Denn sobald man erkannt hatte, dass in den Kohlenwasserstoffen der elektropositive Wasserstoff gegen das negative Halogen austauschbar sei, ohne eine wesent-

liche Veränderung des Charakters der Verbindungen zu bedingen, konnten elektrische Kräfte nicht mehr als massgebend für die Verbindung der Elemente betrachtet werden. Die Forscher der Kohlenstoffchemie waren durch das Studium der doppelten chemischen Umsetzungen, wobei einzelne Atomgruppen erhalten bleiben und umgetauscht werden können, wie dies bei den substituierten Aminbasen, den Äthern und Säureanhydriden der Fall ist, bald in den Stand gesetzt, eine Theorie zu entwickeln, die dem organischen Beobachtungsmaterial besser gerecht wurde, als dies die dualistische vermocht hatte. Man kam zur Typen- oder Substitutionstheorie von Gerhardt (1853). Alle Substanzen wurden hienach mit den einfachsten, anorganischen Verbindungen als Typen verglichen, deren Gerhardt vier aufstellte, nämlich:



Auf diese Typen konnten die anorganischen Verbindungen bezogen werden, indem man in ihnen Radikale, d. h. kohlenstoffhaltige Atomgruppen annahm, welche eine den Elementen analoge Rolle zu spielen und durch doppelte Umsetzung aus der einen Verbindung in die andere überzugehen vermochten.

Die innere Ursache dieser Typen, ihre „Idee“, wurde dann von Kekulé (1858) einer charakteristischen Funktion der Atome — ihrer Valenz — zugeschrieben. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms und seine Fähigkeit, die einzelnen Valenzen mit Atomen gleicher oder verschiedener Art zu sättigen, bilden die Grundanschauung der heutigen organischen Chemie.

Die Übertragung der Valenztheorie auf die anorganischen Verbindungen begegnete gleich von Anfang an erheblichen Schwierigkeiten. Denn die Annahme einer konstanten Valenz, wie sie der Kohlenstoff mit

Ausnahme des Kohlenoxydes in allen Verbindungen zu besitzen scheint, ist für die Mehrzahl der anderen Elemente nicht aufrecht zu erhalten. Der Versuch, die Chlorverbindungen von konstant einwertigen Chloratomen abzuleiten, hat für die Chlorate und Perchlorate zu Formeln geführt, in denen Ketten von drei und sogar vier Sauerstoffatomen vorkamen: Cl—O—O—O.K, resp. Cl—O—O—O—O.K. Darnach sollte aber das Chlorat beständiger sein als das Perchlorat, denn mit zunehmender Länge solcher Ketten nimmt allgemein ihre Beständigkeit ab.

Will man in den Formeln das chemische Verhalten der Verbindungen zum befriedigenden Ausdruck bringen, so muss man einen Wechsel der Valenz für möglich erklären und zugeben, dass z. B. das Element Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenwertig auftreten kann. Ein solches Zugeständnis beeinträchtigt aber den Wert der Valenztheorie für die Systematik anorganischer Verbindungen sehr erheblich. Bei vielen Nichtmetallen konnte man feststellen, dass ihre Valenz und selbst die Art, wie diese wechselt, verschieden ist, je nachdem es sich um eine Wasserstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- etc. Verbindung handelt.

Viel einfacher ist die Chemie der meisten Metalle, da sie, wie die Alkali-, die Erdalkali- und die Erdmetalle, konstante Wertigkeit zeigen oder, wie Germanium, Zinn, Blei, Quecksilber, Kobalt, Nickel, nur eine Änderung von der Oxydul- zur Oxydstufe erfahren, und da diese Änderung nur unter wohlbekannten Umständen erfolgt. Hier ist die Valenztheorie ein wertvolles Mittel zum Studium der Spezialchemie dieser Elemente.

Man hat aber allmählich eine beträchtliche Anzahl Verbindungen kennen gelernt, die sich nicht mehr aus dem Bestreben der Elementaratome sich gegenseitig nach einer bestimmten Anzahl einzelner Valenzen zu binden erklären lassen. Hieher gehören z. B. die

Krystallwasser-, die Metallammoniak-, die Metallkohlenoxydverbindungen und die Doppelsalze.

Da die Mehrzahl dieser Substanzen schon durch schwache Agentien wie gewisse Lösungsmittel, geringe Temperaturerhöhung, Druckverminderung in Einzelmoleküle gespalten werden können, so erscheint die hiefür gewählte Bezeichnung Molekularverbindungen als geeignet. Wodurch ist das Verhalten dieser eigentümlichen Körper zu erklären? Die Annahme, dieselben kämen dadurch zustande, dass zwischen den Einzelmolekülen, die im Sinne der Valenztheorie gesättigt sind, eine neue Molekularattraktion thätig wird, ist nicht mehr zulässig, seitdem man weiss, dass das Vorhandensein von Ammoniak- oder Wassermolekülen die Eigenschaften des damit verbundenen Komplexes gänzlich verändern kann. Wasserfreies Chrom- oder Rhodiumchlorid haben ganz andere Färbungen als die wasserhaltigen Chloride. Sie sind in Wasser unlöslich, reagieren nicht mit Silbernitrat und sind aus den wasserhaltigen Substanzen nicht mehr regenerierbar. Je nachdem das hypothetische Kobaltichlorid mit sechs, fünf, vier oder drei Molekülen Ammoniak verbunden ist, sind drei, zwei, ein oder kein Chloratom imstande, als Jonen auszutreten oder mit Silbernitrat zu reagieren. Es sind also durch die Addition von Wasser- oder Ammoniakmolekülen zum Metallchlorid die in diesem anzunehmenden Metall-Chlorverbindungen ganz erheblich beeinflusst, was bei einer blossen Aneinanderlagerung durch eine Molekularattraktion nicht verständlich ist. Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, die Metallammoniakverbindungen vom Standpunkt der Valenztheorie aus zu erklären.

Blomstrand und Jörgensen führten die Bildung von Reiset's Chlorid, $Pt(NH_3)_4Cl_2$, auf das Bestreben des Stickstoffs zurück, aus der dreiwertigen Form durch Anlagerung von positivem Platin und von negativem

Chlor in die fünfwertige überzugehen, wie ja ein analoger Valenzwechsel bei der Bildung des Salmiaks aus Ammoniak und Chlorwasserstoff erfolgt. Indem sich zwischen die Chlor-Stickstoffverbindung nochmals ein Molekül Ammoniak einschiebt und dieser Prozess sich wiederholt, können nach Blomstrand Ketten mit zwei, drei und selbst vier Ammoniakmolekülen entstehen. So wird z. B. Reiset's Chlorid formuliert:

$$Pt: \begin{matrix} NH_3 . NH_3 . Cl \\ NH_3 . NH_3 . Cl' \end{matrix}$$

Luteokobaltichlorid:
$$Co \begin{matrix} . NH_3 . Cl \\ . NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . Cl . \end{matrix}$$

In neuester Zeit ist es gelungen, diese Anschauungen zu widerlegen, wodurch der letzte Versuch, mit Hilfe der Valenztheorie die Metallammoniakverbindungen zu erklären, gescheitert ist.

Alfred Werner[1]) weist darauf hin, dass beim successiven Austritt von Ammoniak aus dem Luteochlorid ein Chloratom nach dem andern die Fähigkeit verliert, in wässeriger Lösung als Jon auszutreten, mit Silbernitrat Chlorsilber zu liefern oder mit Platinchlorür Doppelsalze bilden zu können. So ist das Praseochlorid, $Co(NH_3)_4Cl_3$ nur noch imstande, mit einem Chloratom zu reagieren, die Triamminsalze aber, $Co(NH_3)_3Cl_3$, lassen kein Säureäquivalent mehr als Jon austreten. Es wurde dies auch bestätigt durch K. A. Hofmann's[2]) Untersuchung über die Metallammoniakverbindungen der Trithiokohlensäure.

Nun führen die verschiedensten Erwägungen zu dem Schlusse, dass direkt an das Metallatom gebundene Säurereste nicht imstande sind, in den Jonenzustand überzugehen, sondern dass dies erst möglich wird, wenn

1) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 267.
2) Zeitschr. anorg. Chem. 14.

Ammoniak- oder auch Wassermoleküle sich dazwischen geschoben haben. Jörgensen ist hievon ebenso überzeugt wie Werner. Wenn aber in den Triamminen $Co(NH_3)_3X_3$ keiner der drei Säurereste mehr in Reaktion treten kann — und dies ist bewiesen —, so müssen alle drei direkt ans Metallatom gebunden sein. Die drei Ammoniakmoleküle können dann aber nicht in einer der Salmiakbildung entsprechenden Weise gebunden sein, denn sonst wären ja die Säurereste vom Metallatom entfernt und damit ionisierbar, sondern sie müssen ohne Zusammenhang mit der Kobalt-Säurerestbindung in einer aus der Valenztheorie nicht mehr ableitbaren Weise angelagert sein.

Die aus organischem Beobachtungsmaterial abgeleitete Valenztheorie reicht nicht mehr aus zur Erklärung anorganischer Körperklassen, wie dies ähnlich in umgekehrter Weise mit der dualistischen, elektrochemischen Theorie der Fall war.

Alfred Werner stellt deshalb neben der Theorie von der Fähigkeit der Atome, eine bestimmte Anzahl einwertiger Elemente oder Gruppen zu binden, die Hypothese auf, dass die Bildung anorganischer Verbindungen primär bewirkt werde durch das Bestreben der Atome, den umliegenden Raum in gesetzmässiger Weise zu erfüllen. Die Zahl von Atomen, Resten oder auch gesättigten Molekülen, die nötig ist, um das Zentralatom derart zu umgeben, dass kein weiteres Atom oder Molekül mehr imstande ist, an jenes Zentralatom heranzutreten, nennt Werner die Koordinationszahl. Sie ist z. B. für das Kobalt in den Kobaltamminen sechs. Sind also sechs Ammoniakmoleküle direkt an Kobalt gebunden, so müssen alle Säurereste ausserhalb dieses, in sich geschlossenen Komplexes in einer zweiten Sphäre liegen.

Da Werner's Hypothese aus den Verhältnissen, wie wir sie bei den Metallammoniakverbindungen beob-

achten, entwickelt wurde, muss sie ihnen gerecht werden; ob sie sich aber zum Range einer für alle Körperklassen giltigen Theorie erheben wird, ist jetzt noch nicht zu entscheiden. Werner selbst hat den Versuch gemacht, seine Vorstellungen auszudehnen auf die Krystallwasserverbindungen, auf die Doppelsalze, auf die Säurebildung aus Anhydrid und Wasser und auch auf die Vereinigung von Säureanhydrid und Metalloxyd zu Salzen.

Wenn nun die Grundanschauung über das Bestreben der gesetzmässigen Raumerfüllung richtig ist, so steht zu erwarten, dass ein Metalloxyd, in dem die Sauerstoffmenge noch nicht den grösstmöglichen Betrag erreicht hat, das also nicht der höchsten Oxydationsstufe entspricht, am Metallatom noch Platz hat zur Aufnahme von in sich gesättigten Molekülen. Die Aufnahme von Sauerstoff, Schwefel, Halogen etc. durch ein solches ungesättigtes Metalloxyd ist nur mit Hilfe der erweiterten Theorie von der wechselnden Valenz, nicht mehr mit der Theorie der konstanten Wertigkeit verständlich; wenn aber die mit dem ungesättigten Oxyd sich verbindenden Moleküle in sich gesättigt sind, dann versagt die Valenzlehre gänzlich, da keine gegenseitige Absättigung freier Valenzen mehr möglich ist.

Diese Überlegungen veranlassten den Verfasser zu der vorliegenden Experimentalarbeit. Als niedere Metalloxyde wurden Molybdändioxyd und Molybdänsesquioxyd verwendet, weil sie keine Säurenatur zeigen, und weil ihre basischen Eigenschaften so gering sind, dass keine sekundäre Veränderung der primären Vereinigungsprodukte zu befürchten sind (cfr. Werner, Zeitschr. anorg. Chem. 9, 387). Ausser der Molybdänoxyde wurden auch die entsprechenden Sulfide und Oxysulfide in den Kreis der Untersuchung gezogen. Als im Sinne der Valenztheorie gesättigte Moleküle dienten Ammoniak, Wasser, Hydroxylamin und Cyankalium. Die Verwendung

des letzteren war allerdings nicht ganz einwurfsfrei, da man von vorneherein mit der Möglichkeit zu rechnen hatte, dass die mehrfache Kohle-Stickstoffbindung der Blausäure zu Anlagerungsprodukten führte, wie sie etwa aus schwefliger Säure und Cyankalium entstehen. Indessen hat sich gezeigt, dass diese Befürchtungen unbegründet waren, da aus keinem der cyanhaltigen Produkte eine Kohlenstoff- oder Stickstoff-Molybdänverbindung abgespalten werden konnte, sondern da alles Cyan beim Behandeln mit Silbernitrat als Cyansilber ausfiel.

Zur Darstellung niederer Molybdänoxyde wurde Molybdänsäure in salzsaurer Lösung mit Zink reduziert und das Hydrat des Molybdänsesquioxydes mit Kalilauge gefällt. Liess man dieses unter konzentriertem, wässerigen Ammoniak bei sehr vermindertem Luftzutritt stehen, so oxydierte sich das Hydroxyd zu Dioxyd und im Verlauf einiger Monate zu Molybdänsäure, so dass ausser Ammoniummolybdat keine Ammoniakverbindung isoliert werden konnte.

Mein Streben richtete sich nun darauf, die Reduktion der Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung auszuführen. Hiezu erwiesen sich die beiden Basen Hydroxylamin und Hydrazin als geeignet.

Setzt man zu einer Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat schwefelsaures Hydrazin und soviel Kalilauge, als zur Bindung der Schwefelsäure erforderlich ist, so entsteht alsbald ein blauer Niederschlag von $Mo_3O_8 . xH_2O$, der beim Erwärmen mit der überstehenden Flüssigkeit rasch in hydratisches Dioxyd übergeht, ein Niederschlag, der durch seine, dem rostbraunen Eisenhydroxyd täuschend ähnliche Farbe leicht erkannt werden kann.

Irgend ein krystallisiertes Produkt konnte indessen trotz mannigfacher Variation der Temperatur und Mengenverhältnisse nicht dargestellt werden. Erst die Anwendung von Hydroxylamin als Reduktionsmittel führte zu einem befriedigenden Resultate.

Gewöhnliches Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, wurde in 14 Teilen Wasser gelöst und mit der halben Gewichtsmenge salzsauren Hydroxylamins auf dem Wasserbad erhitzt. Sehr schnell trat eine rotgelbe Färbung ein, und schon nach wenigen Minuten schied sich unter Gasentwicklung ein orangefarbener Niederschlag ab. Bald darauf ging wieder fast alles mit gelbgrüner Farbe in Lösung, und nach weiterem einhalbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbad, wobei ein Geruch nach Oxyden des Stickstoffs auftrat, liess man die nunmehr grünbraune Flüssigkeit rasch filtriert und unter Luftabschluss erkalten. Nach einigen Stunden schieden sich dunkelrote, 3–4 mm grosse Krystalle ab, die nach ihrem Habitus und nach ihrem optischen Verhalten dem trigonalen System angehören.

In Wasser löst sich die Substanz langsam auf mit schön rotgelber Farbe. Auch bei Luftzutritt ist der Körper sowohl in festem als auch in gelöstem Zustande sehr beständig.

Fehling'sche Lösung wird langsam in der Kälte, rascher in der Hitze reduziert.

Aus ammoniakalischer Silberlösung wird Metall abgeschieden.

Kupfersulfat bewirkt eine schön blaugrüne Färbung.

Merkuro- und Merkurisalze liefern fleischfarbene Niederschläge. Bleinitrat fällt gelblich-weiss.

Ferrosalz färbt dunkel, Ferrisalz verändert nicht.

Mit Rhodankalium tritt in saurer Lösung sofort intensive Rotfärbung ein, was das Vorliegen eines niederen Molybdänoxydes beweist.

Konzentrierte Säuren zersetzen sofort, langsamer verdünnte, Essigsäure überhaupt nicht.

Das Absorptionsspektrum in wässeriger Lösung ist nicht sonderlich charakteristisch. Grün wird wenig, blau fast ganz absorbiert.

Die Analyse der auf Thon getrockneten Substanz führte auf die Formel:

$$4MoO_3 . MoO_2 . 2NH_3 . 7H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	55,5 %	55,7 %	55,1 %
N	3,2	2,9	2,7
NH_3	3,9	3,9	
H	2,3	2,4	2,5

Der Molybdängehalt von 55,7 % wurde durch Oxydation der Substanz mit Salpetersäure und darauffolgendes Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut ermittelt. Das zurückbleibende Molybdäntrioxyd wurde gewogen.

Bei der zweiten Analyse wurde die gewogene Substanz durch eingeleiteten Wasserstoff in einem Rose-Tiegel bei heftiger Glühhitze zu Metall reduziert.

Das Ammoniak wurde durch Kalilauge in der Siedehitze ausgetrieben, in einer gemessenen Menge $^1/_{10}$Normalschwefelsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$Normalkalilauge bestimmt. Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas. Da nun die durch Kalilauge freigemachte Ammoniaklauge dem Gesamtgehalte an Stickstoff entspricht, so lässt sich schliessen, dass dieser wirklich als Ammoniak und nicht als Hydroxylamin vorliegt, denn letzteres zerfällt in heisser alkalischer Lösung in Stickstoff, Ammoniak und Wasser.

Um die Oxydationsstufe des Molybdäns festzustellen, wurde mit $^1/_{10}$Normaljodlösung titriert. Auf 96 Teile Molybdän wurden 49,1 Teile Jod verbraucht, was 3,0 Teilen Sauerstoff entspricht. Mit Permanganat in verdünnt schwefelsaurer Lösung titriert, verbrauchten 96 Teile Molybdän 2,8 Teile Sauerstoff, also etwas weniger. Immerhin ergibt sich aus beiden Daten, dass auf 5 Molybdänatome 1 Atom Sauerstoff aufgenommen wird, was mit der obenstehenden Formel übereinstimmt.

Eine ähnliche Verbindung hat Rammelsberg[1])

1) Pogg. Ann. 127, 291.

bei langem Stehen von in Salzsäure gelöstem Molybdändioxyd mit Ammonmolybdat als braune Krystallmasse erhalten, die in Wasser leicht löslich war und beim Erwärmen in Wasser, Ammoniak und blaues Molybdänoxyd zerfiel. Die Analyse führte zu der Formel:

$$2MoO_3 . MoO_2 . NH_3 . 5H_2O.$$

Diese Substanz stimmt insofern mit der hier beschriebenen überein, als beide Molybdäniammoniummolybdate darstellen.

Am einfachsten fasst man unsere Verbindung als das Ammonsalz einer Säure auf, deren Anhydrid aus dem Zusammentritt von vier Molekülen Molybdäntrioxyd mit einem Molekül Molybdändioxyd hervorgeht.

Nach Werner kommen die komplizierteren Säuren, wie Di-, Tri- und Tetrachromsäure in der Weise zustande, dass die freie Koordinationsstelle eines Moleküls Chromtrioxyd durch ein zweites Molekül derselben Art ausgefüllt wird, das dann seinerseits wieder die Fähigkeit besitzt, diesen Vorgang zu wiederholen.

Nun leiten sich die Ammonmolybdate zumeist von solchen, oft recht komplizierten Säuren ab, wie $Mo_3O_{10}(NH_4)_2$, $Mo_4O_{13}(NH_4)_2$ etc., und ferner scheinen die farbigen Oxyde, wie $Mo_3O_8 . xH_2O$ Verbindungen von Molybdändioxyd mit dem Trioxyde zu sein, da sie beim Behandeln mit Alkalien in diese Substanzen zerfallen.

Demgemäss kann man das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Ammoniummolybdat als eine Verbindung von Trioxyd und Dioxyd zu einem Säureanhydrid auffassen, das sich dann in bekannter Weise mit Ammoniak und Wasser zu einem Ammoniumsalze vereinigt.

Andere Ammoniakderivate, etwa Analoga der Chromamminbasen darzustellen, gelang nicht. Vielleicht hindert das Bestreben der Molybdänoxyde und Chloride (z. B. Mo_3Cl_6)[1]) sich zu komplizierteren Molekülen zusammen-

1) Blomstrand, Journ. pr. Chem. 77, 88; 82, 433.

zulagern, den Eintritt von Ammoniakmolekülen in die erste Sphäre.

Einen Hydroxylamin und Cyankalium enthaltenden Körper stellten wir in folgender Weise dar:

10 g käuflicher Molybdänsäure werden mit einem mässigen Überschuss über die zur Bildung des normalen Kaliummolybdates nötige Menge Kaliumhydroxyd versetzt und in der eben hinreichenden Menge Wasser gelöst. Hierauf gibt man eine konzentrierte Lösung von 20 g 99%igem Cyankalium in Wasser zu und trägt in das Gemisch 5 g salzsaures Hydroxylamin ein. Sehr schnell tritt eine äusserst intensive gelbrote Färbung auf, und beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt eine langsame, aber stetige Stickstoffentwicklung, die unter zeitweisem Zusatz einiger Tropfen Kalilauge 2 - 3 Stunden lang in Gang gehalten wird. Während dieser Reaktion geht die Farbe der Lösung allmählich in ein schönes Rotviolett über. Wenn dieser Punkt erreicht ist, scheidet sich bei genügender Konzentration ein violetter Körper krystallinisch ab. Diesen trocknet man auf Thon, löst in wenig heissem Wasser und filtriert in starke, kalte Kalilauge hinein.

Hiebei fallen je nach der Konzentration der angewandten Lauge entweder sofort kleine Schuppen aus, oder es bilden sich im Verlaufe mehrerer Tage Krystallnadeln, die eine Grösse von 5 mm erreichen können. Die Ausbeute beträgt 4—6 g. Das auf porösem Thon getrocknete und mit Filtrierpapier gepresste Salz ergab bei der Analyse für

$MoO_2 . 4KCN . NH_2OH . H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	21,9%	21,9%	21,5%
K	35,5	35,5	35,9
C	10,9	10,6	11,2
N	15,9	16,6	16,7
H	1,2	1,4	

Das Molybdän[1]) wurde als Merkuromolybdat gefällt und als Metall zur Wägung gebracht. Das Filtrat vom Merkuromolybdat wurde unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz geglüht, so dass das Kalium als Sulfat gewogen wurde.

Die Kohlenstoffbestimmung geschah durch Verbrennen im Rohr unter Zusatz von Bleichromat.

Zur Cyanbestimmung wurde die Substanz in wenig Wasser gelöst, mit Silbernitrat auf dem Wasserbade längere Zeit digeriert und der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Hiedurch wurde das mitabgeschiedene, metallische Silber gelöst, so dass das Cyansilber als reinweisser Niederschlag zurückblieb. Dieses wurde als metallisches Silber zur Wägung gebracht und der mit 11,2% angegebene Kohlenstoffgehalt hieraus berechnet.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas. Da aber die Substanz bereits durch trockene Kohlensäure teilweise zersetzt wurde, so liess man zunächst Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr streichen, bis die Luft vollständig verdrängt war; dann wurde die mit Bleichromat gemischte Substanz im Schiffchen rasch eingeführt, und das Rohr wieder mit dem Kohlensäureentwicklungsapparat verbunden. Nach zwei bis drei Minuten war die eingedrungene Luftblase verdrängt und die Verbrennung konnte ausgeführt werden, ohne dass infolge langen Verweilens der Substanz in einer Kohlensäureatmosphäre Zersetzung zu befürchten war.

Der Nachweis des Hydroxylamins bot Schwierigkeiten. Die Destillation mit Natronlauge lieferte 1,9% Ammoniak = 1,5% Stickstoff. Läge aller Stickstoff, der nicht an Kohlenstoff als Cyan gebunden ist, als Ammoniak vor, so hätte die Destillation 4,2% Ammo-

1) cfr. Anhang.

niak liefern müssen. War der Stickstoff als Hydroxylamin vorhanden, so konnte bei der Destillation mit Natronlauge höchstens 1,4% Ammoniak übergehen, eine Zahl, die mit der gefundenen (1,5%) nahe übereinstimmt.

Versuchte man durch alkalische Reduktionsmittel, wie Kalilauge und Zink oder Alkalistannosat, das Hydroxylamin in Ammoniak überzuführen, so erhielt man je nach der Dauer der Destillation äusserst schwankende Werte. Beispielsweise wurde bei einer sechsstündigen Destillation 9,4% N gefunden, ohne dass die Ammoniakentwicklung beendet gewesen wäre, wie die alkalische Reaktion eines Tropfens des Destillates bewies. Dies zeigt, dass auch das Cyankalium den angewandten Reduktionsmitteln nicht stand gehalten hatte und in Ammoniak, resp. Methylamin übergeführt worden war.

Schliesslich gelang der Nachweis des Hydroxylamins noch auf gasanalytische Weise. Hydroxylamin gibt mit salpetriger Säure Stickoxydul gemäss der Gleichung: $NH_2OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O$.[1]) Der Nachweis des Stickoxyduls geschah auf folgendem Wege.

Eine gewogene Menge Substanz, mit dem sechsten Teile ihres Gewichtes an Natriumnitrit vermischt, wurde im Nitrometer mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert. Dem entwickelten Gase wurde nach ungefähr einer Stunde ein gleichgrosses Volumen reinen Sauerstoffs beigemengt; hiedurch wurden die aus der überschüssigen salpetrigen Säure stammenden Stickoxyde vollständig in Salpetersäure übergeführt. Sodann wurde diese Säure und der überschüssige Sauerstoff mit einer sehr konzentrierten Lösung alkalischen Pyrogallols weggenommen. Da Stickoxydul in starker Lauge sehr wenig löslich ist, musste der Rest des Gases hauptsächlich aus demselben bestehen. Zum Nachweis mengte man das Gas mit

1) Thum, Monatsh. Chem. **14**, 294 ff.

einem gemessenen Volumen Wasserstoff und leitete die Mischung über schwach erhitzten Palladiumasbest. Aus der Volumabnahme konnte auf die anwesende Menge Stickoxydul geschlossen werden gemäss der Gleichung:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$$
$$1\ \text{Vol.} + 1\ \text{Vol.} \quad 1\ \text{Vol.}$$

Angewandt wurde 0,6697 g Substanz und 0,12 g Natriumnitrit: bei der Verbrennung trat eine Volumverminderung von 10,5 ccm ein, gemessen bei 16° und 709 mm reduziertem Barometerdruck. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 5,5% Stickoxydul, so dass auch hiedurch die Anwesenheit von Hydroxylamin wahrscheinlich gemacht ist.

Die Krystalle sind prächtig violett gefärbt und gehören dem monoklinen System an. Beobachtet wurden die Formen (100), (010), (101). Die wässerige Lösung ist rot gefärbt und zeigt eine charakteristische Absorption im Grün. Durch die Einwirkung der Luft entstehen gelbe Oxydationsprodukte, die jedoch ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheinen. Aus der wässerigen Lösung fällt Alkohol amorphe Flocken, während Kalilauge den Körper krystallinisch abscheidet.

Verdünnte Säuren zersetzen unter intensiver Rotfärbung, während Cyanwasserstoff entweicht. Diese Färbung deutet auf das Vorliegen von Molybdändioxyd. Dementsprechend färbt auch Rhodankalium in schwachsaurer Lösung prächtig rot.

Starke Reduktionsmittel zerstören leicht, so z. B. Zinnchlorür, Natriumamalgam etc. Auch überschüssiges Hydroxylamin zersetzt.

Andererseits wird aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul, aus Silberlösung Metall abgeschieden.

Merkurosalze fällen schwarzbraun, Merkurisalze schmutzig gelblichweiss.

Bleinitrat gibt einen schön rötlichbraunen, Ferro-

sulfat einen schwarzen, Ferrichlorid einen grünlichen Niederschlag.

Gelbes Schwefelammon verändert in der Kälte nicht, beim Erwärmen tritt Gelbfärbung ein; durch Ansäuren wird dann Molybdäntrisulfid gefällt.

Da bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Alkalimolybdat und Cyankalium nicht nur dieses, sondern auch Hydroxylamin sich an das niedere Molybdänoxyd anlagerte, so suchten wir nach reduzierenden Mitteln, die sich nicht addieren konnten, um auf diese Weise Verbindungen darzustellen, die neben niederem Oxyd nur Cyankalium enthielten.

Zunächst liess ich auf eine mit Cyankalium versetzte Kaliummolybdatlösung 4%iges Natriumamalgam einwirken. Die Flüssigkeit färbte sich bald grün, und zugleich trat ein Geruch nach Methylamin auf. Nach einigen Stunden schieden sich kleine, rötliche Krystalle ab, jedoch in sehr geringer Menge; ein erheblicher Teil blieb in der Flüssigkeit gelöst. Diese wurde vom Quecksilber abgegossen und wiederholt mit starkem Alkohol ausgeschüttelt, um die überschüssige Natronlauge zu entfernen. Die in Alkohol nicht gelöste, schwer bewegliche Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und von dem suspendierten Schlamm abfiltriert. Das blaue gefärbte Filtrat gab auf Zusatz von starker Kalilauge eine weitere Menge der roten Kryställchen.

Als durch die später mitzuteilende Analyse bewiesen war, dass dem Körper ebenfalls Molybdändioxyd zu Grunde liege, liess ich direkt auf dieses Oxyd Cyankalium einwirken. Am zweckmässigsten verfährt man folgendermassen:

25 g Molybdäntrioxyd werden mit 50 g Jodkalium und 200 g starker 33%iger Salzsäure versetzt. Schon in der Kälte tritt eine Fällung von grünlichblauem Oxyd ein. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad und treibt schliesslich das abgeschiedene Jod mit Wasser-

dampf ab. Nach Mauro und Danesi[1]) verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$MoO_3 + 2HJ = MoO_2J + H_2O + J.$$

Hat die Flüssigkeit eine an Dichromat erinnernde Farbe angenommen, so vertreibt man den grössten Teil der Salzsäure durch Eindampfen, neutralisiert mit Kali, wobei eine Zersetztung des vorher gebildeten Molybdänyljodür in Dioxydhydrat und molybdänsaures Salz im Sinne der Gleichung:

$$2MoO_2J + 4KOH = K_2MoO_4 + MoO_2 + 2JK + 2H_2O$$

erfolgt, und gibt eine konzentrierte Lösung von 20 g 99 %igem Cyankalium zu. Sobald das Dioxyd mit einer prächtig blauen Farbe in Lösung gegangen ist, versetzt man mit einem grossen Überschuss von Kalilauge. Fast augenblicklich scheiden sich grosse, rote Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf Thon, nochmals in heissem Wasser gelöst und mit Kalilauge gefällt werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Analyse des auf Thon getrockneten und zwischen Filtrierpapier gepressten Salzes führte auf die Formel:

$$MoO_2 . 4KCN . 10H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:		
Mo	16,9 %	16,9 %	16,7 %	16,5 %
K	27,5	27,4	28,0	28,1
C	8,45	8,3	8,4	8,5
N	9,9	9,7	10,2	
H	3,5	3,4	3,6	

Bei zweistündigem Trocknen über Schwefelsäure verliert die Verbindung zwei Moleküle Wasser.

Da die Oxydationstufe des Molybdäns aus dieser Elementaranalyse nicht mit genügender Sicherheit hervorgeht, so wurde die verdünnt schwefelsaure Lösung mit Permanganat titriert und dabei auf 96 Teile Molybdän 16 Teile Sauerstoff verbraucht. Da Blausäure in ver-

1) Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 20, 507.

dünnt schwefelsaurer Lösung Permanganat nicht reduziert, so ergibt sich die Oxydationstufe des Molybdäns zu MoO_2. Um mit Sicherheit eine Oxydation der Blausäure auszuschliessen, wurde die Lösung des Salzes in einer Kohlensäureatmosphäre mit Silbersulfat versetzt und nun erst solange Permanganat zugesetzt, bis der anfänglich schwarzbraune Niederschlag in weisses Cyansilber übergegangen war. Das Ergebnis blieb dasselbe.

Bei der Darstellungsweise aus Molybdänyljodür (MoO_2J) hatte durch die Einwirkung des Alkalis eine Spaltung in Dioxyd und Säure stattgefunden. Es ist daher klar, dass auch reines, etwa durch Zersetzen von blauem Molybdänoxyd (Mo_3O_8) mit Ammoniak dargestelltes Dioxyd mit Cyankalium und Kalilauge das rote Salz liefert.

Die Farbe des Präparates ist prächtig blaustichigrot. Die wässerige Lösung ist intensiv blau gefärbt und lässt auf Zusatz von Kalilauge wieder die roten Krystalle fallen, wobei die Lösung vollständig entfärbt wird. Bei rascher Abscheidung vereinigen sich die Krystalle zu Federfahnen ähnlich gruppierten Wachstumsformen, bei langsamer scheiden sich grosse, flächenarme Tafeln aus. Nach gütiger Beobachtung des Herrn Dr. Hutchinson zeigen die Tafeln Doppelbrechung und gehören dem rhombischen System an. Das Axenverhältnis ist $a:b:c = 0{,}7324:1:0{,}5723$. Beobachtet wurden die Formen (001), (100), (110), (101), wobei das basische Pinakoid vorherrscht.

Die Reaktionen sind kurz folgende:

Verdünnte Säuren zersetzen in der Kälte nicht. Essigsäure bewirkt in der Hitze einen Farbenumschlag in Grün; allmählich scheidet sich ein amorpher, dunkelschwarzer Niederschlag ab, der in Ammoniak unlöslich ist.

Auch konzentrierte Schwefelsäure fällt einen schwarzen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Konzentrierte Salzsäure zersetzt ohne Fällung, dabei geht

die Farbe in Braun über. Konzentrierte Salpetersäure entfärbt sofort unter Oxydation.

Silbernitrat gibt einen schwarzbraunen Niederschlag, der durch Salpetersäure in weisses Cyansilber übergeführt wird. Kupfersulfat fällt schmutzig grün. Merkurisalze fällen braungelb, Merkurosalze grünlichschwarz. Der Niederschlag mit Ferrichlorid ist schmutzig grünlichblau, mit Ferrosulfat schön braungelb gefärbt. Bleiacetat fällt einen voluminösen, weissen Niederschlag.

Gelbes Schwefelammon färbt sofort grün, in der Hitze bildet sich Sulfomolybdat.

Rhodansalze rufen in saurer Lösung eine rote Färbung hervor, die beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht.

Nitroprussidnatrium färbt die Lösung schön grün.

Hydroxylamin färbt zunächst grün, dann entsteht eine gelbbraune Fällung, die sich in Ammoniak mit brauner Farbe löst.

Ich untersuchte nun, ob in der blauen wässerigen Lösung des roten Körpers eine andere, vielleicht weniger Cyankalium enthaltende Verbindung vorliege. Zu diesem Zwecke wurden die roten Krystalle wiederholt mit Alkohol behandelt. Dann löste man in Wasser und verdunstete die blaue Lösung über Schwefelsäure. Es schieden sich wieder die roten Krystalle ab. Als aber die warme, wässerige Lösung wiederholt mit Alkohol gefällt wurde und der Niederschlag schliesslich in Wasser gelöst über Schwefelsäure längere Zeit der Krystallisation überlassen blieb, schieden sich allmählich hellgrünlich-blaue, undeutlich krystallisierte Blättchen aus, deren Analyse die Zusammensetzung ergab:

$MoO_2 . 4KCN . 5H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:	
Mo	20,1 %	21,0 %	21,1 %
K	32,5	31,7	
C	10,1	10,6	
N	11,8	11,9	
H	2,1	2,3	

Demnach unterschied sich diese Substanz nur durch den Wassergehalt von den roten Krystallen; doch scheint der analysierte, blaue Körper trotz des einheitlichen Aussehens kein bestimmtes chemisches Individuum zu sein. Als nämlich eine neue, völlig gleich aussehende Krystallisation analysiert wurde, fanden sich Werte, die ziemlich gut auf die Formel $MoO_2Cy.3KCy.H_2O$ stimmten. Eine dritte Probe war wasserfrei und entsprach ungefähr der Formel $MoO_2Cy.3KCy$, eine vierte endlich liess auf eine Verbindung $MoO_2.3KCy.4H_2O$ schliessen.

Nun hat Péchard[1]) aus Molybdändioxyhydrat und Cyankalium eine schön blaue Lösung dargestellt, aus der blaue Nadeln krystallisierten, die nach seinen Analysen die Formel $MoO_2Cy_2 + 2KCy$ besitzen sollten. Leider sind seine analytischen Methoden nicht näher angegeben. Unsere blaue Lösung war nun der Darstellungsweise entsprechend offenbar identisch mit der von Péchard erhaltenen. Trotzdem konnte ich nie eine Verbindung erhalten, deren Analyse die Angabe dieses Chemikers bestätigt hätte.

Man wird übrigens von vornherein zu der Frage gedrängt, wie sich aus Molybdändioxyd und Cyankalium eine Verbindung des sechswertigem Molybdän (Péchard's Formel enthält MoO_2Cy_2, also Molybdänylcyanid) bilden soll. Wäre ein Oxydationsprozess etwa durch den Luftsauerstoff im Spiele, so würde doch die auch bei Luftabschluss blaue Lösung von Molybdändioxyd in Cyankalium in demselben Masse die Farbe verändern müssen, als sich die Verbindung des sechswertigen Molybdäns bildet. Auch gibt Péchard an, dass beim Zersetzen mit Säuren schliesslich unter Blausäureabspaltung Molybdändioxyd in Lösung sei, was doch nur durch einen Reduktionsprozess geschehen könnte, da

1) Compt. rend. 118, 804.

Molybdänylcyanid neben Blausäure zunächst nur Trioxyd liefern könnte.

Es müsste also, wenn Péchard's Angaben richtig sind, zuerst das Molybdändioxyd in der Cyankaliumlösung zu einem Derivat des sechswertigen Metalls, nämlich zu Molybdänylcyanid, MoO_2Cy_2, oxydiert worden sein. Dieses sollte dann in saurer Lösung wieder Dioxyd geben. Doch wird Molybdänsäure in saurer Lösung durch Cyanwasserstoff nur äusserst langsam und zwar nur bis zum blauen Oxyd Mo_3O_8 reduziert.

Es gelang also aus Molybdändioxyd und Cyankalium nur eine sicher charakterisierte Verbindung darzustellen, nämlich die roten Krystalle von der Formel $MoO_2 . 4KCy . 10H_2O$.

Vergleicht man hiemit die längst bekannten Doppelcyanide, etwa $FeCy_2 . 4KCy$, so sieht man, dass Molybdändioxyd eine ähnliche Rolle zu spielen vermag, wie ein Schwermetallcyanür.

Diese Fähigkeit eines Oxydes, mit Cyankalium eine durch Alkalien nicht zersetzbare und auch gegen verdünnte Säuren ziemlich beständige Doppelverbindung zu bilden, erscheint deswegen interessant, weil sie beweist, dass die Ursache der Vereinigung nicht im Bestreben der Cyangruppen, sich unter einander zu binden, zu suchen ist; man wird vielmehr den Zustand des Schwermetallatoms als massgebend betrachten, das in dem vorliegenden Falle zunächst nur mit zwei Sauerstoffatomen zu Dioxyd verbunden, darnach trachtet, den angrenzenden, noch freien Raum mit den Cyankaliummolekülen zu erfüllen.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Molybdändisulfid hat drei verschiedene, wohlcharakterisierte Doppelverbindungen geliefert, von denen ich zunächst das einfachste von der Formel $Mo_2S_3 . 6KCy . 5H_2O$ beschreiben will.

Zur Darstellung von hydratischem Molybdändisulfid

löste ich das hydratische Dioxyd in Salzsäure und fällte dann mit Schwefelwasserstoff. Das Produkt war schön schwarzbraun und löste sich in Cyankalium mit intensiv grüner Farbe. Beim Versetzen mit Alkohol fiel ein schweres, grünes, allmählich erstarrendes Öl aus. Nach dem Abgiessen des Alkohols wurde es in wenig Wasser gelöst der Krystallisation überlassen. Je nach der Dauer der Einwirknng von Cyankalium auf Disulfid und je nach der Konzentration lassen sich aus den erhaltenen, ganz ähnlich grüngefärbten Lösungen verschiedene Verbindungen isolieren.

Einer milden und kurzdauernden Einwirkung entsprechen grüne Nädelchen von seidenartigem Glanze. Sie sind in Wasser mit gelblich grüner Farbe sehr leicht löslich.

Die Lösung gibt mit Merkuronitrat einen olivengrünen, mit Merkurinitrat einen bläulich grünen Niederschlag. Kupfersulfat fällt rotbraun, Silbernitrat gelblich.

Ferrosalz verändert nicht, Ferrisalz erzeugt eine braune Färbung. Bleisalze geben keine Fällung. Gelbes Schwefelammon bildet beim Erwärmen Sulfomolybdat. Alkalien verändern nicht. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen in der Kälte nur langsam.

Die Analyse der auf Thon getrockneten Substanz führte auf die Formel:

$$Mo_2S_3 . 6KCN . 5H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	25,0 %	25,1 %	25,7 %
S	12,3	12,0	
K	30,5	30,2	30,7
C	9,4	9,8	
H	1,3	1,5	1,5

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure bei 150° oxydiert und die gebildete Schwefelsäure nach bekannten

Methoden als Baryumsulfat gewogen. Die übrigen Elemente wurden wie früher angegeben bestimmt.

Die Substanz ist als eine Verbindung von Molybdänsesquisulfid mit Cyankalium aufzufassen. Dass bei der Darstellung aus Disulfid und Cyankalium ein Sesquisulfidderivat entsteht, erklärt sich daraus, dass Cyankalium auf Schwefelverbindungen reduzierend wirken kann unter Bildung von Rhodankalium.

In den grünen Nadeln selbst ist jedoch kein Rhodankalium enthalten, wie das oben erwähnte Verhalten gegen Ferrisalz beweist.

Weit leichter sind die folgenden komplizierteren Verbindungen zu erhalten.

Lässt man die grüne Lösung des Disulfids in Cyankalium bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum rasch eindunsten, so scheiden sich prächtig rotbraune Nädelchen aus, die öfters eine Länge von 2—3 mm erreichen.

Die Analyse der auf Thon getrockneten Substanz ergab die Formel:

$$Mo_2SOCy_2 . 4KCy . 2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	30,8 %	29,6 %	29,3 %
S	5,1	5,2	5,3
K	25,0	25,4	24,7
C	11,5	11,4	
N	13,5	13,5	
H	1,3	1,3	

Die Nadeln lösen sich in Wasser leicht auf mit schmutzig gelbbrauner Farbe. Die Lösung ist sehr beständig, beim Abdunsten scheiden sich die Krystalle wieder aus.

Merkuro- und Merkurisalze rufen einen rostfarbigen Niederschlag hervor.

Ferrosalz fällt schwarz, Ferrisalz verändert nicht.

Kupfersalze bewirken grasgrüne Färbung, beim Kochen fällt ein rostfarbiger Niederschlag aus.

Gegen Alkali und verdünnte Säuren ist der Körper sehr beständig. Konzentrierte Säuren zerstören erst beim Kochen vollständig.

Hydroxylamin scheidet erst beim Erhitzen einen rostfarbigen Niederschlag ab.

So kompliziert auch die Zusammensetzung des Molybdän-Schwefel-Sauerstoff-Cyankomplexes in diesem Salze erscheinen vermag, so lässt sich doch der Bildungsvorgang aus der vorher beschriebenen Molybdänsesquisulfidverbindung, $Mo_2S_3 . 6KCy . 5H_2O$, unschwer herleiten.

Zunächst ist die Existenz von Molybdänoxysulfiden durch die Arbeiten von Blomstrand[1]) und Krüss[2]) festgestellt werden. Letzterer erhielt eine Reihe von Salzen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Kaliumsulfhydrat auf z. B. Kaliummolybdat, wobei also Sauerstoff successiv durch Schwefel ersetzt wird.

Der umgekehrte Vorgang, der Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff in Molybdaten, wurde kürzlich von K. A. Hofmann[3]) konstatiert. Erwärmt man das von Hofmann beschriebene Hexasulfomolybdat, NH_4MoS_6, mit wässeriger Kaliumsulfhydratlösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumpentasulfomolybdat, $KMoS_4$, während Kaliumsulfomolybdat, K_2MoS_4, neben Oxysulfomolybdaten in Lösung geht. Diese letzteren bilden sich in bedeutenderer Menge, wenn man statt Kaliumsulfhydrat Kaliumsulfid anwendet. Man erhitzt so lange, bis alles mit gelbroter Farbe gelöst ist, lässt auf 0^0 erkalten, filtriert und fällt mit Alkohol.

Durch Waschen des roten Niederschlages mit verdünntem Sprit, dann mit absolutem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Äther und Trocknen bei 80^0 erhält man die rote Substanz frei von fremden Beimengungen.

---

1) Journ. pr. Chem. 78, 186.
2) Pogg. Ann. 225, 17.
3) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 62.

Die Analysen mehrerer so dargestellter Proben ergaben:

1. 38,4 % S, 2. 36,7 % S, 42,6 % Mo, 3. 34,1 % S.

Demnach stellen diese roten Präparate zwar keine einheitlichen Körper dar, doch geht aus den Analysen, dem Aussehen im festen Zustande und in Lösung hervor, dass sie Gemische von Oxysulfomolybdaten sind.

Es wurde also beim Erwärmen des Persulfomolybdates mit Schwefelkalium Schwefel teilweise gegen Sauerstoff eingetauscht, und so kann es nicht Wunder nehmen, wenn Molybdändisulfid in der alkalisch reagierenden Cyankaliumlösung zu einem Oxysulfid wird.

So liesse sich also die Entstehung eines Körpers wie $Mo_2S_2O.xKCy$ wohl ableiten.

Die rotbraunen Nadeln enthalten aber der Analyse zufolge den Komplex Mo_2SOCy_2, der sich von dem vorgenannten durch Austausch eines Schwefelatoms gegen zwei Cyangruppen unterscheidet. Auch dieser Fall ist nicht ohne Analogie, da ja auch andere Metallsulfide, wie Ferrosulfid, beim Behandeln mit Cyankalium Schwefel durch Cyan ersetzen.

Wesentlich verschieden von den vorher genannten Doppelverbindungen ist das rotbraune Salz insofern, als in ihm ein Teil der Cyangruppen an Molybdän gebunden sein muss, weil auf vier Kaliumatome sechs Kohlenstoff- und sechs Stickstoffatome treffen.

Doch wird man auch hier annehmen, dass die Ursache, welche die Anlagerung der Cyankaliummoleküle bewirkt nicht in den an Molybdän gebundenen Cyangruppen zu suchen ist, sondern vielmehr im Schwermetallatom selbst.

Lässt man das rotbraune Salz mit der ursprünglichen Mutterlauge längere Zeit über Schwefelsäure stehen, so treten an seine Stelle allmählich schwarzgrüne Krystalle. Entfernt man den mit ausgeschiedenen schwarzen, amorphen Niederschlag mittels Filtrierpapier

oder Schlemmen und krystallisiert die Substanz einmal aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur um, so erhält man völlig einheitliche, oft 10 mm grosse dicktafelige Krystalle, die sich mit schwarzem Augit vergleichen lassen. Im auffallenden Lichte sind sie schwarz, an den Kanten grün durchscheinend.

Die Analyse der zwischen Filtrierpapier getrockneten Substanz führte auf die Formel:

$$Mo_3S_4Cy_3 . 5KCy . 7H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:		
Mo	30,4 %	30,5 %	30,2 %	30,2 %
S	13,5	13,6	13,5	13,1
K	20,6	20,5	20,4	20,1
C	10,3	10,2	9,6	
N	11,9	12,5	11,5	
H	1,5	1,6	1,3	

Die grüne wässerige Lösung gibt folgende Reaktionen:

Verdünnte Mineralsäuren verändern in der Kälte nicht. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Wärme oxydierend.

Alkalien verändern bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Gelbes Schwefelammon bildet beim Erwärmen Sulfomolybdat.

Kupfervitriol fällt grünlichgelb. Bleinitrat schmutziggelb, Merkuronitrat grünblau, Merkurinitrat grünlichweiss.

Silbernitrat bewirkt einen schwarzbraunen Niederschlag, der durch Salpetersäure in Cyansilber übergeführt wird.

Rhodankalium färbt in saurer Lösung gelbbraun, Ferrichlorid rotbraun.

Wie die Analyse zeigt, besitzt dieses grünschwarze Salz unter den bisher dargestellten Schwefelmolybdäncyankaliumverbindungen die komplizierteste Zusammen-

setzung, trotzdem bildet es sich leichter und ist auch beständiger als die einfacheren Doppelverbindungen.

Nun gibt Péchard in seiner bereits erwähnten Mitteilung an, er habe aus Kaliumsulfomolybdat und ebenso aus Molybdändisulfid mit überschüssigem Cyankalium eine schwarze, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten, der er die Formel $MoS_2Cy_2 . 2KCy$ zuschreibt.

Eine solche Verbindung könnte aus Molybdändisulfid nur unter teilweiser Oxydation entstanden sein, da sie Sulfomolybdänylcyanid enthält, beim Zersetzen mit Säuren gibt sie aber nach Péchard Molybdändisulfid und Blausäure, wobei also eine Reduktion eingetreten sein müsste.

Den angegebenen Reaktionen nach stimmt Péchards Substanz mit keinem der hier beschriebenen Präparate völlig überein, zeigt jedoch einige Ähnlichkeit mit dem grünschwarzen, zuletzt beschriebenen Körper. Allein die analytischen Resultate sind zu verschieden, als dass die Identität möglich erschiene.

Meine Erfahrungen im Gebiete der Molybdänylkaliumdoppelverbindungen lassen sich im Gegensatz zu Péchard's Angaben dahin zusammenfassen, dass alle diese Körper das Molybdän in niederer, dem Dioxyd oder Sesquioxyd entsprechenden Oxydationsstufe, sei es als Oxyd, Sulfid oder Sulfidcyanverbindung, enthalten.

Es ist somit gelungen, die folgenden Körper darzustellen:

$4MoO_3 . MoO_2 . 2NH_3 . 7H_2O$, Molybdäniammoniummolybdat.

Ferner

$MoO_2 . 4KCy . NH_2O11 . H_2O$,

$MoO_2 . 4KCy . 10H_2O$,

also Verbindungen von Molybdändioxyd mit Cyankalium, Wasser und Hydroxylamin.

Vom Molybdändisulfid ausgehend wurden die Verbindungen erhalten:

$$Mo_2S_3 . 6KCy . 5H_2O,$$
$$Mo_2SOCy_2 . 4KCy . 4H_2O,$$
$$Mo_3S_4Cy_3 . 5KCy . 7H_2O.$$

Aus dieser Arbeit geht hervor, dass die niederen Oxyde und Sulfide des Molybdäns in hervorragender Weise befähigt sind, sich mit im Sinne der Valenzlehre gesättigten Molekülen zu vereinigen. Eine strukturchemische Erklärung der Formeln ist daher nicht mehr möglich, denn diese nimmt eine gegenseitige Absättigung von Valenzen an.

Die Werner'sche Grundvorstellung, dass für die Bildung von Doppelverbindungen zunächst nur das Bestreben der Raumerfüllung massgebend sei, lässt die Existenz grosser Körperklassen von der Art unserer Verbindungen vorhersehen, aber ohne den einzelnen Fall scharf präzisieren zu können. So ist die Anzahl der Cyankalium- und insbesondere der Wassermoleküle augenscheinlich an keine scharfe Grenze gebunden. Auf ein Molybdänatom können vier, drei und zwei Moleküle des Cyanides treffen. Doch steht zu hoffen, dass durch eine Vermehrung des experimentellen Materials dieser Körperklassen ein tieferer Einblick in ihren Bau ermöglicht wird. Dass aber die Theorie Werners zu wissenschaftlichen Forschungen anregt, die Wege zeigt, auf dem eine Erweiterung unserer Kenntnisse über die Molekularverbindungen möglich ist, dies dürfte die vorliegende Arbeit ergeben.

Quantitative Bestimmungsmethoden des Molybdäns.

Das genaueste Verfahren der quantitativen Molybdänbestimmung ist dasjenige, welches das Molybdän als Metall zur Wägung bringt. Zu diesem Zwecke wurde die gewogene Substanz in einer geräumigen Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure oxydiert, der Überschuss an Säure auf dem Wasserbad abgetrieben und der Rückstand mit wenig Ammoniak wieder in Lösung gebracht. Nachdem mit einem Überschuss von Merkuronitrat versetzt worden war, liess man das ausgefallene gelbe Merkuromolybdat bei Wasserbadwärme sich vollständig absetzen, sammelte es dann auf einem Filter, wusch mit heissem Wasser sorgfältig aus und trocknete bei 100°. Nach einigen Stunden wurde der Rückstand in einen Rose'schen Porzellantiegel gebracht, das Filter am Platindraht bei möglichst niederer Temperatur verbrannt und die Asche ebenfalls in den Tiegel befördert. Nun wurde die Masse mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und dann vorsichtig wieder zur Trockne abgedampft, so dass sich der Tiegelinhalt zu einem festen Kuchen zusammenballte. Hiedurch wurde die Gefahr vermieden, dass der nunmehr eingeleitete Wasserstoff Teilchen mechanisch fortriss. Nach vollständigem Verdrängen der Luft wurde der Tiegel durch ein heftiges Gebläsefeuer zu lebhafter Rotglut erhitzt. Nach ein bis zwei Stunden war die Reduktion vollendet. Man liess den Tiegel im Wasserstoffstrom erkalten und brachte schliesslich das Metall zur Wägung.

Was die von v. d. Pforten[1]) ausgearbeitete Methode der Molybdänbestimmung betrifft, so verfährt man nach meinen Erfahrungen am besten in folgender, etwas modifizierter Weise.

Zunächst stellt man die Permanganatlösung auf annähernd $^1/_{100}$ normal ein und verwendet zur Titration soviel Substanz, dass ungefähr 40—50 ccm Permanganatlösung zur Oxydation erforderlich werden. Ist die Substanz in bekannter Weise mit Zink und Salzsäure reduziert, so giesst man die braune Lösung in eine Porzellanschale, in der sich bereits ungefähr 1000 ccm Wasser und 300—400 ccm 10 %iger Schwefelsäure befinden. Ohne Verzug titriert man alsdann, ohne jedoch Manganosulfat zuzusetzen. Ich habe nämlich beobachtet, dass bei Anwendung dieses Salzes gegen das Ende der Operation stets eine starke Bräunung eintritt, indem das Permanganat das Manganosulfat zu Braunstein oxydiert, so dass der Endpunkt der Reaktion sehr schwer zu erkennen ist. Dieser Übelstand tritt bei Vermeidung des Manganosulfatzusatzes nicht ein, falls nur in der angegebenen grossen Verdünnung gearbeitet wird. Es gelingt nach dieser Versuchsanordnung den Molybdängehalt verschiedener Substanzen auf $\pm$ $^1/_2$ % genau zu bestimmen, wie der Vergleich mit den Resultaten der Gewichtsanalyse ergeben hat.

1) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 1928.